

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
11 juillet 2002 (11.07.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/053527 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C07C 253/10, 253/30

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/04154

(22) Date de dépôt international :  
21 décembre 2001 (21.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
01/00137 5 janvier 2001 (05.01.2001) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES [FR/FR];  
Avenue Ramboz, F-69190 Saint-Fons (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : BURAT-  
TIN, Paolo [IT/FR]; 29, place Bellecour, F-69002 Lyon  
(FR). CHAMARD, Alex [FR/FR]; 10, impasse des Canuts,  
F-69960 Corbas (FR). GALLAND, Jean-Christophe  
[FR/FR]; 145, cours du Docteur Long, F-69003 Lyon (FR).

(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; Rhodia Services, Di-  
rection de la Propriété Industrielle, Centre de recherches de  
Lyon, B.P.62, F-69192 Saint-Fons (FR).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR MAKING NITRILE COMPOUNDS FROM ETHYLENICALLY UNSATURATED COMPOUNDS

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES A PARTIR DE COMPOSES A INSATURATION ETHYLENIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for hydrocyanation of ethylenically unsaturated organic compounds comprising at least a nitrile function. The invention provides a method for hydrocyanation of an ethylenically unsaturated hydrocarbon compound by reacting in liquid medium the hydrogen cyanide in the presence of a catalyst comprising a metal element selected among transition metals and an organophosphorous ligand, characterised in that the organophosphorous ligand is a furylphosphine. The invention is in particular useful for synthesizing adiponitrile from butadiene.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés organiques à insaturation éthylénique en composés comprenant au moins une fonction nitrile. La présente invention propose un procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organophosphoré caractérisé en ce que le ligand organophosphoré est une furylphosphine. La présente invention est notamment utile pour la synthèse de l'adiponitrile à partir du butadiène.

WO 02/053527 A1

**PROCEDE DE FABRICATION DE COMPOSES NITRILES A PARTIR DE COMPOSES**  
**A INSATURATION ETHYLENIQUE**

La présente invention concerne un procédé d'hydrocyanation de composés  
5 organiques à insaturation éthylénique en composés comprenant au moins une fonction nitrile.

Elle se rapporte plus particulièrement à l'hydrocyanation de dioléfines telles que le butadiène ou d'oléfines substituées telles que des alcènesnitriles comme les pentènenitriles.

10 Le brevet français n° 1 599 761 décrit un procédé de préparation de nitriles par addition d'acide cyanhydrique sur des composés organiques ayant au moins une double liaison éthylénique, en présence d'un catalyseur au nickel et d'une phosphite de triaryle. Cette réaction peut être conduite en présence ou non d'un solvant.

Lorsqu'un solvant est utilisé dans ce procédé de l'art antérieur, il s'agit de  
15 préférence d'un hydrocarbure, tel que le benzène ou les xylènes ou d'un nitrile tel que l'acétonitrile.

Le catalyseur mis en œuvre est un complexe organique de nickel, contenant des ligands tels que les phosphines, les arsines, les stibines, les phosphites, les arsénites ou les antimonites.

20 La présence d'un promoteur pour activer le catalyseur, tel qu'un composé du bore ou un sel métallique, généralement un acide de Lewis, est également préconisée dans ledit brevet.

Le brevet FR-A-2 338 253 a proposé de réaliser l'hydrocyanation des composés ayant au moins une insaturation éthylénique, en présence d'une solution aqueuse d'un  
25 composé d'un métal de transition, notamment le nickel, le palladium ou le fer, et d'une phosphine sulfonée.

Les phosphines sulfonées décrites dans ce brevet sont des triarylphosphines sulfonées et plus particulièrement des triphénylphosphines sulfonées.

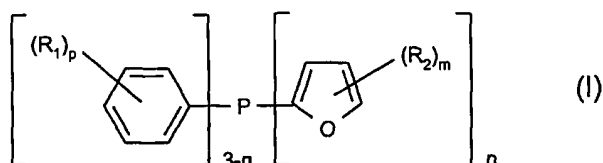
Ce procédé permet une hydrocyanation correcte, notamment du butadiène et des  
30 pentène-nitriles, une séparation aisée de la solution catalytique par simple décantation et par conséquent évite au maximum le rejet d'effluents ou de déchets contenant les métaux utilisés comme catalyseur.

Toutefois, des recherches sont conduites pour trouver de nouveaux systèmes catalytiques plus performants tant en activité catalytique qu'en stabilité.

35 Un des buts de la présente invention est de proposer une nouvelle famille de ligands qui permet d'obtenir avec les métaux de transition des systèmes catalytiques présentant une activité améliorée par rapport aux systèmes connus.

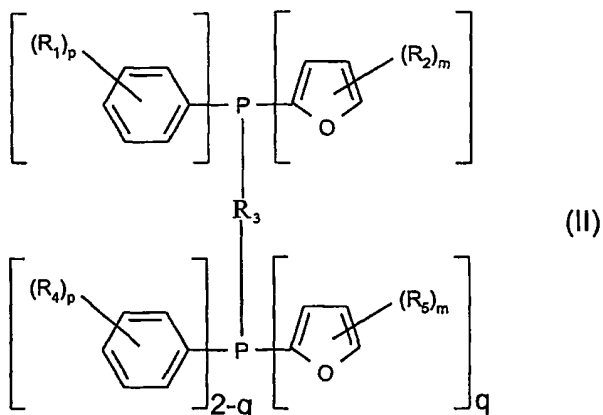
A cet effet, la présente invention propose un procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylnique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organophosphoré

- 5 caractérisé en ce que le ligand organophosphoré est une furylphosphine répondant à la formule générale (I) ou à la formule générale (II) :



10

dans laquelle :



- n représente un nombre entier de 1 à 3

- q représente un nombre entier égal à 1 ou 2

- les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  identiques ou différents représentent un atome

- 15 d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical carbonyle, alcoxycarbonyle ou alcoxy, un atome d'halogène, un groupe nitrile ou un groupe halogénoalkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone,

- 20  $-R_3$  représente une liaison covalente, un radical aliphatique linéaire ou ramifié pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical comprenant un cycle aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non, ou plusieurs cycles aromatiques condensés ou reliés

entre eux par une liaison covalente ou par un radical formé par un atome d'oxygène, de soufre ou un radical alkyl,

- m, p représentent un nombre entier de 0 à 3.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, l'élément métallique est choisi  
5 dans le groupe comprenant le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure.

Selon l'invention, le catalyseur correspond, avantageusement, à la formule générale (III):

10 
$$M [L_t]_t \quad (III)$$

Dans laquelle:

M est un métal de transition

$L_t$  représente le ligand organophosphoré de formule (I) ou de formule (II)

t représente un nombre compris entre 1 et 6 (bornes incluses)

15 Comme composés de formules générales (I) ou (II) convenables, on peut citer les trifurylphosphines non substituées décrites dans un article de V. Farina et B. Krishnan publié dans Journal of American Chemical Society, 1991, 113, pages 9585-9595. Des systèmes comprenant ces trifurylphosphines présentent selon cet article une activité catalytique remarquable.

20 Les furylphosphines de l'invention sont le plus souvent des composés de formule générale (I) ou (II) dans laquelle :

-n représente un nombre entier entre 1 et 3 (bornes incluses)

Pour la préparation des furylphosphines selon les formules générales (I) ou (II) , on peut se référer par exemple à l'article de A.J. Zapata et A.C. Rondon dans Org. Prep.

25 *Proced. Int.* 27, 5 (1995), pages 567 et suivantes.

Les furylphosphines permettent de préparer des complexes organométalliques qui comprennent au moins une furylphosphine de formule (I) ou de formule (II) et au moins un métal.

Les métaux qui peuvent être complexés par les furylphosphines sont de manière  
30 générale tous les métaux de transition des groupes 1b, 2b, 3b, 4b, 5b, 6b, 7b et 8 de la Classification périodique des éléments, telle que publiée dans "Handbook of Chemistry and Physics, 51st Edition (1970-1971)" de The Chemical Rubber Company.

Parmi ces métaux, on peut citer plus particulièrement les métaux pouvant être  
utilisés comme catalyseurs des réactions d'hydrocyanation. Ainsi on peut mentionner à  
35 titre d'exemples non limitatifs, le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure.

La préparation des complexes organométalliques comprenant les furylphosphines peut être effectuée en mettant en contact une solution d'un composé du métal choisi avec une solution de la furylphosphine de formule (I) ou (II).

Le composé du métal peut être dissous dans un solvant.

- 5 Le métal peut se trouver dans le composé mis en œuvre, soit au degré d'oxydation qu'il aura dans le complexe organométallique, soit à un degré d'oxydation supérieur.

A titre d'exemple, on peut indiquer que dans les complexes organométalliques de l'invention, le rhodium est au degré d'oxydation (I), le ruthénium au degré d'oxydation (II),  
10 le platine au degré d'oxydation (0), le palladium au degré d'oxydation (0), l'osmium au degré d'oxydation (II), l'iridium au degré d'oxydation (I), le nickel au degré d'oxydation (0).

Si lors de la préparation du complexe organométallique, le métal est mis en œuvre à un degré d'oxydation plus élevé, il pourra être réduit in situ.

- 15 Les complexes organométalliques comprenant les furylphosphines de formule (I) ou (II) peuvent être utilisés comme catalyseurs dans les réactions d'hydrocyanation d'oléfines.

Comme métal de transition, les composés des métaux de transition, plus particulièrement les composés du nickel, du palladium du fer ou du cuivre sont de préférence utilisés.

- 20 Parmi les composés précités, les composés les plus préférés sont ceux du nickel.

On peut citer à titre d'exemples non limitatifs :

- les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium  $K_4 [Ni(CN)_4]$ , le bis (acrylonitrile) nickel zéro, le bis (cyclooctadiène-1,5) nickel (appelé également  $Ni(cod)_2$ ) et les dérivés contenant des  
25 ligands comme le tétrakis (triphenyl phosphine) nickel zéro.
- les composés du nickel comme les carboxylates (notamment l'acétate), carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-sulfonates.

- 30 Quand le composé du nickel utilisé correspond à un état d'oxydation du nickel supérieur à 0, on ajoute au milieu réactionnel un réducteur du nickel réagissant préférentiellement avec celui-ci dans les conditions de la réaction. Ce réducteur peut être organique ou minéral. On peut citer comme exemples non limitatifs les borohydrures comme le  $BH_4Na$ , le  $BH_4K$ , la poudre de Zn, le magnésium ou l'hydrogène.

Quand le composé du nickel utilisé correspond à l'état d'oxydation 0 du nickel, on peut également ajouter un réducteur du type de ceux précités, mais cet ajout n'est pas impératif.

Quand on utilise un composé du fer, les mêmes réducteurs conviennent.

- 5 Dans le cas du palladium, les réducteurs peuvent être, en outre, des éléments du milieu réactionnel (phosphine, solvant, oléfine).

Les composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique plus particulièrement mis en œuvre dans le présent procédé sont les dioléfines comme le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à  
10 insaturation éthylénique, particulièrement les pentène-nitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile, les monooléfines comme le styrène, le méthylstyrène, le vinyl-naphtalène, le cyclohexène, le méthyl-cyclohexène ainsi que les mélanges de plusieurs de ces composés.

Les pentène-nitriles notamment peuvent contenir des quantités, généralement  
15 minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène, provenant par exemple de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène en nitriles insaturés.

En effet, lors de l'hydrocyanation du butadiène, il se forme avec les pentène-  
20 nitriles linéaires des quantités non négligeables de méthyl-2-butène-3-nitrile et de méthyl-2-butène-2-nitrile.

Le système catalytique utilisé pour l'hydrocyanation selon le procédé de l'invention peut être préparé avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition à la phosphine de formule (I) ou (II) seule ou dissoute dans un solvant, la  
25 quantité appropriée de composé du métal de transition choisi et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer le système catalytique "in situ" par simple addition de la phosphine et du composé du métal de transition dans le milieu réactionnel d'hydrocyanation avant ou après l'addition du composé à hydrocyner.

La quantité de composé du nickel ou d'un autre métal de transition utilisée est  
30 choisie pour obtenir une concentration en mole de métal de transition par mole de composés organiques à hydrocyner ou isomériser comprise entre  $10^{-4}$  et 1, et de préférence entre 0,005 et 0,5 mole de nickel ou de l'autre métal de transition mis en œuvre.

La quantité de phosphine de formule (I) ou (II) utilisée pour former le catalyseur  
35 est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 500 et de préférence de 2 à 100.

Bien que la réaction soit conduite généralement sans solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte. Le solvant peut être un solvant du catalyseur qui est miscible à la phase comprenant le composé à hydrocyaner à la température d'hydrocyanation. A titre d'exemples de tels solvants, on peut citer les

5 hydrocarbures aromatiques, aliphatiques ou cycloaliphatiques.

La réaction d'hydrocyanation est généralement réalisée à une température de 10°C à 200°C et de préférence de 30°C à 120°C. Elle peut être réalisée en milieu monophasique.

Le procédé de l'invention peut être mis en œuvre de manière continue ou

10 discontinue.

Le cyanure d'hydrogène mis en œuvre peut être préparé à partir des cyanures métalliques, notamment le cyanure de sodium, ou des cyanhydrines, comme la cyanhydrine de l'acétone ou par tout autre procédé de synthèse connu.

Le cyanure d'hydrogène est introduit dans le réacteur sous forme gazeuse ou

15 sous forme liquide. Il peut également être préalablement dissous dans un solvant organique.

Dans le cadre d'une mise en œuvre discontinue, on peut en pratique charger dans un réacteur, préalablement purgé à l'aide d'un gaz inerte (tel qu'azote, argon), soit une solution contenant la totalité ou une partie des divers constituants tels que la

20 furylphosphine, le composé de métal de transition, les éventuels réducteur et solvant, soit séparément lesdits constituants. Généralement le réacteur est alors porté à la température choisie, puis le composé à hydrocyaner est introduit. Le cyanure d'hydrogène est alors lui-même introduit, de préférence de manière continue et régulière.

Quand la réaction (dont on peut suivre l'évolution par dosage de prélèvements) est

25 terminée, le mélange réactionnel est soutiré après refroidissement et les produits de la réaction sont isolés, par exemple, par distillation.

Un perfectionnement au procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique selon la présente invention concerne notamment l'hydrocyanation desdits composés nitriles à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène et

30 consiste à utiliser un système catalytique conforme à la présente invention avec un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.

Les composés à insaturation éthylénique qui peuvent être mis en œuvre dans ce perfectionnement sont de manière générale ceux qui ont été cités pour le procédé de base. Cependant il est plus particulièrement avantageux de l'appliquer à la réaction

35 d'hydrocyanation en dinitriles des nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, notamment aux pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et leurs mélanges.

Ces pentènenitriles peuvent contenir des quantités, généralement minoritaires, d'autres composés, comme le méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène, provenant de la réaction antérieure d'hydrocyanation du butadiène et/ou de l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en pentènenitriles.

L'acide de Lewis utilisé comme cocatalyseur permet notamment, dans le cas de l'hydrocyanation des nitriles aliphatiques à insaturation éthylnique, d'améliorer la linéarité des dinitriles obtenus, c'est-à-dire le pourcentage de dinitrile linéaire par rapport à la totalité des dinitriles formés, et/ou d'augmenter l'activité et la durée de vie du catalyseur.

Par acide de Lewis, on entend dans le présent texte, selon la définition usuelle, des composés accepteurs de doublets électroniques.

On peut mettre en œuvre notamment les acides de Lewis cités dans l'ouvrage édité par G.A. OLAH "Friedel-Crafts and related Reactions", tome I, pages 191 à 197 (1963).

Les acides de Lewis qui peuvent être mis en œuvre comme cocatalyseurs dans le présent procédé sont choisis parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments. Ces composés sont le plus souvent des sels, notamment des halogénures, comme chlorures ou bromures, sulfates, sulfonates, halogenosulfonates, perhalogénoalkyl sulfonates, notamment fluoroalkylsulfonates ou perfluoroalkylsulfonates, carboxylates et phosphates.

A titre d'exemples non limitatifs de tels acides de Lewis, on peut citer le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, les chlorures ou bromures des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thallium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium.

On peut également utiliser comme acide de Lewis des composés organométalliques comme le triphénylborane, l'isopropylate de titane.

On peut bien entendu mettre en œuvre des mélanges de plusieurs acides de Lewis.

Parmi les acides de Lewis, on préfère tout particulièrement le chlorure de zinc, le bromure de zinc, le chlorure stanneux, le bromure stanneux le triphénylborane et les mélanges chlorure de zinc/chlorure stanneux.



Le cocatalyseur acide de Lewis mis en œuvre représente généralement de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition, plus particulièrement de composé du nickel, et de préférence de 1 à 10 mole par mole.

Comme pour la mise en œuvre du procédé de base de l'invention, la solution  
5 catalytique utilisée pour l'hydrocyanation en présence d'acide de Lewis peut être préparée avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition au milieu réactionnel de la phosphine de formule (I) ou (II), de la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi, de l'acide de Lewis et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer la solution catalytique "in situ" par simple  
10 mélange de ces divers constituants.

Il est également possible dans les conditions du procédé d'hydrocyanation de la présente invention, et notamment en opérant en présence du catalyseur décrit précédemment comportant au moins une furylphosphine de formule (I) ou (II) et au moins un composé d'un métal de transition, de réaliser, en absence de cyanure d'hydrogène,  
15 l'isomérisation du méthyl-2-butène-3-nitrile en pentènenitriles, et plus généralement des nitriles insaturés ramifiés en nitriles insaturés linéaires.

Le méthyl-2-butène-3-nitrile soumis à l'isomérisation selon l'invention peut être mis en œuvre seul ou en mélange avec d'autres composés.

Ainsi on peut engager du méthyl-2-butène-3-nitrile en mélange avec du méthyl-2-  
20 butène-2 nitrile, du pentène-4-nitrile, du pentène-3-nitrile, du pentène-2-nitrile, du butadiène, de l'adiponitrile, du méthyl-2-glutaronitrile, de l'éthyl-2-succinonitrile ou du valéronitrile.

il est particulièrement intéressant de traiter le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène par HCN en présence d'au moins une furylphosphine de  
25 formule (I) ou (II) et d'au moins un composé d'un métal de transition, plus préférentiellement d'un composé du nickel au degré d'oxydation 0, tel que défini précédemment.

Dans le cadre de cette variante préférée, le système catalytique étant déjà présent pour la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il suffit d'arrêter toute introduction  
30 de cyanure d'hydrogène, pour laisser se produire la réaction d'isomérisation.

On peut, le cas échéant, dans cette variante faire un léger balayage du réacteur à l'aide d'un gaz inerte comme l'azote ou l'argon par exemple, afin de chasser l'acide cyanhydrique qui pourrait être encore présent.

La réaction d'isomérisation est généralement réalisée à une température de 10°C  
35 à 200°C et de préférence de 60°C à 120°C.

Dans le cas préféré d'une isomérisation suivant immédiatement la réaction d'hydrocyanation du butadiène, il sera avantageux d'opérer à la température à laquelle l'hydrocyanation a été conduite.

Comme pour le procédé d'hydrocyanation de composés à insaturation éthylénique, le système catalytique utilisé pour l'isomérisation peut être préparé avant son introduction dans la zone de réaction, par exemple par addition dans le milieu réactionnel de la furylphosphine de formule (I) ou (II), de la quantité appropriée de composé du métal de transition choisi et éventuellement du réducteur. Il est également possible de préparer le système catalytique "in situ" par simple mélange de ces divers constituants. La quantité de composé du métal de transition et plus particulièrement du nickel utilisée, ainsi que la quantité de furylphosphine de formule (I) ou (II) sont les mêmes que pour la réaction d'hydrocyanation.

Bien que la réaction d'isomérisation soit conduite généralement sans solvant, il peut être avantageux de rajouter un solvant organique inerte qui pourra être celui de l'extraction ultérieure. C'est notamment le cas lorsqu'un tel solvant a été mis en œuvre dans la réaction d'hydrocyanation du butadiène ayant servi à préparer le milieu soumis à la réaction d'isomérisation. De tels solvants peuvent être choisis parmi ceux qui ont été cités précédemment pour l'hydrocyanation.

Toutefois, la préparation de composés dinitriles par hydrocyanation d'une oléfine comme le butadiène peut être réalisée en utilisant un système catalytique conforme à l'invention pour les étapes de formation des nitriles insaturés et l'étape d'isomérisation ci-dessus, la réaction d'hydrocyanation des nitriles insaturés en dinitriles pouvant être mis en œuvre avec un système catalytique conforme à l'invention ou tout autre système catalytique déjà connu pour cette réaction.

De même, la réaction d'hydrocyanation de l'oléfine en nitriles insaturés et l'isomérisation de ceux-ci peuvent être réalisées avec un système catalytique différent de celui de l'invention, l'étape d'hydrocyanation des nitriles insaturés en dinitriles étant mis en œuvre avec un système catalytique conforme à l'invention.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

Dans les exemples les abréviations utilisées ont les significations indiquées ci-dessous.  
cod : 1,5-cyclooctadiène.

eq : équivalent.

2M3BN : 2-méthyl-3-butènenitrile.

2M2BN : 2-méthyl-2-butènenitrile.

3PN : 3-pentènenitrile.

4PN : 4-pentènenitrile.

3+4PN : 3PN + 4PN.

TT (Y) : taux de transformation du produit à hydrocyaner Y correspondant au rapport du nombre de moles transformées de Y sur le nombre de moles initiales de Y.

RR (X) : rendement réel du composé X correspondant au rapport du nombre de moles formées de X sur le nombre de moles maximales de X.

5 RT (X) : sélectivité du composé X correspondant au rapport de RR (X) sur TT (Y).

CPG : chromatographie phase gazeuse.

ml : millilitre.

mol : mole.

mmol : millimole.

10

Dans les essais ci-dessous, les produits utilisés sont :

- une composition comprenant du 2M3BN et d'autres produits. La formulation molaire de cette composition est donnée dans le tableau I ci-dessous.

15

Composant	abréviation	% molaire
2-méthyl-3-butènenitrile	2M3BN	77,89
<i>trans</i> -2-méthyl-2-butènenitrile	T2M2BN	11,81
2-méthylbutyronitrile	2MBN	0,03
<i>cis</i> -2-pentènenitrile	C2PN	5,12
4-vinylcyclohexène	4VCH	0,08
<i>cis</i> -2-méthyl-2-butènenitrile	C2M2BN	0,24
4-pentènenitrile	4PN	0,04
<i>trans</i> -3-pentènenitrile	T3PN	4,69
<i>trans</i> -2-pentènenitrile	T2PN	0,07
<i>cis</i> -3-pentènenitrile	C3PN	0,05

Tableau I

-des ligands définis dans le tableau II ci-dessous :

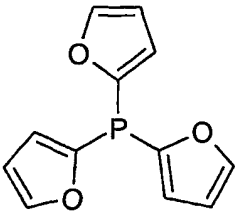
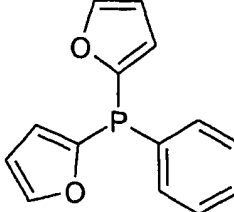
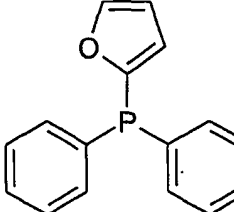
 <p>Tris(2-furyl)phosphine Ligand A</p>	 <p>bis(2-furyl)phénylphosphine Ligand B</p>	 <p>(2-furyl)diphénylphosphine Ligand C</p>
--	---	--

Tableau II

5

Les essais ont été réalisés selon le mode opératoire suivant :

Dans un pilulier muni d'un barreau aimanté et sous argon sont chargés 20 mg (0,073 mmol ; M = 275 g/mol ; 1,0 eq) de Ni(cod)<sub>2</sub> et 5,0 eq de ligand A, B ou C. Environ 1 ml (810 mg ; d = 0,81 ; M = 81,12 g/mol) de 2M3BN dégazé et anhydre est ajouté. Le mélange est agité à 100°C en système fermé pendant 1 heure, puis refroidi à température ambiante. Les concentrations des différents produits sont déterminées par analyse par CPG du milieu réactionnel.

15 Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III ci-dessous :

Exemple	Ligand	TT (2M3BN)	RT (3+4PN)	RT (2M2BN)
1	Ligand A	32%	89%	3%
2	Ligand B	72%	92%	1%
3	Ligand C	81%	91%	5%

Tableau III

EXEMPLE 4 Hydrocyanation du 3-PN en ADN

Sous atmosphère d'argon, les réactifs sont chargés dans un tube Schott de 60ml dans l'ordre suivant : le 3-pentènenitrile (6mmoles), le diméthylformamide (2.15g), la

- 5 trifurylphosphine (1mmole), le  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  (0.2mmole), le triflate d'indium (0.2mmole). Le mélange est mis sous agitation et porté à une température de 65°C

L'acide cyanhydrique (6 mmoles) est introduit en 2h55mn. La température est maintenue à 65°C pendant 5 mn après la fin de l'addition.

- 10 La masse réactionnelle est ensuite refroidie à température ambiante (20°C), diluée à l'acétone puis dégazée avec de l'azote.

La masse réactionnelle est analysée en chromatographie en phase gazeuse.

Le rendement en adiponitrile par rapport au pentène-3-nitrile engagé est égal à 14 %, le rapport molaire entre adiponitrile et la totalité des dinitriles est de 82 %

15 EXEMPLE 5 Hydrocyanation du 3-PN en ADN

En boîte à gants, sous atmosphère d'argon, les réactifs sont chargés dans un tube Schott de 60ml dans l'ordre suivant : le 3-pentènenitrile (6 mmoles), le diméthylformamide (2.15 mg), la difurylphénylphosphine (1mmole), le nickelcyclooctadiène (0.2mmole), le triflate d'indium (0.2mmole), la cyanhydrine (6 mmoles) . Le tube est bouché par un

20 septum. La masse réactionnelle est homogénéisée par agitation manuelle puis chauffée à 65 °C pendant deux heures.

La masse réactionnelle est ensuite refroidie à température ambiante, diluée à l'acétone puis dégazée.

La masse réactionnelle est analysée en chromatographie en phase gazeuse.

- 25 Le rendement en adiponitrile par rapport au pentène-3-nitrile engagé est égal à 8 %, le rapport molaire entre adiponitrile et la totalité des dinitriles est de 83 %

EXEMPLE 6 Hydrocyanation du 3-PN en ADN

- 30 La masse réactionnelle est ensuite refroidie à température ambiante, diluée à l'acétone puis dégazée.

La masse réactionnelle est analysée en chromatographie en phase gazeuse.

- Sous atmosphère d'argon, dans un tube en verre type Shott de 60 ml équipé d'un bouchon-septum, sont chargés successivement le ligand A (2,7 mmol, 5 eq), 1,7 ml (16,1
- 35 mmol ; 30 eq) de 3PN anhydre, 148 mg (0,54 mmol ; 1 eq) de  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  et l'acide de Lewis, le tétrachlorure d'hafnium (0,54 mmol ; 1 eq). Le mélange est porté sous agitation à 70°C. La cyanhydrine de l'acétone est injectée dans le milieu réactionnel par un

pousse-seringue à un débit de 0,45 ml par heure. Après 3 heures d'injection, le pousse-seringue est stoppé. Le mélange est ramené à température ambiante, dilué à l'acétone et analysé par chromatographie en phase gazeuse.

Le rendement en composés dinitriles par rapport au pentène-3-nitrile engagé est égal à  
5 24 %, le rapport molaire entre adiponitrile et la totalité des dinitriles est de 80 %

#### EXEMPLE 7 Hydrocyanation du 3-PN en ADN

La masse réactionnelle est ensuite refroidie à température ambiante, diluée à l'acétone  
10 puis dégazée.

La masse réactionnelle est analysée en chromatographie en phase gazeuse.

Sous atmosphère d'argon, dans un tube en verre type Shott de 60 ml équipé d'un bouchon-septum, sont chargés successivement le ligand A (2,7 mmol, 5 eq), 1,7 ml (16,1 mmol ; 30 eq) de 3PN anhydre, 148 mg (0,54 mmol ; 1 eq) de Ni(cod)<sub>2</sub> et l'acide de  
15 Lewis, le triflate d'yttrium (0,54 mmol ; 1 eq). Le mélange est porté sous agitation à 70°C. La cyanhydrine de l'acétone est injectée dans le milieu réactionnel par un pousse-seringue à un débit de 0,45 ml par heure. Après 3 heures d'injection, le pousse-seringue est stoppé. Le mélange est ramené à température ambiante, dilué à l'acétone et analysé par chromatographie en phase gazeuse.  
20 Le rendement en composés dinitriles par rapport au pentène-3-nitrile engagé est égal à 39 %, le rapport molaire entre adiponitrile et la totalité des dinitriles est de 85 %

#### EXEMPLE 8 Hydrocyanation du 3-PN en ADN

25 La masse réactionnelle est ensuite refroidie à température ambiante, diluée à l'acétone puis dégazée.

La masse réactionnelle est analysée en chromatographie en phase gazeuse.

Sous atmosphère d'argon, dans un tube en verre type Shott de 60 ml équipé d'un bouchon-septum, sont chargés successivement le ligand A (2,7 mmol, 5 eq), 1,7 ml (16,1  
30 mmol ; 30 eq) de 3PN anhydre, 148 mg (0,54 mmol ; 1 eq) de Ni(cod)<sub>2</sub> et l'acide de Lewis, le triflate d'étain (0,54 mmol ; 1 eq). Le mélange est porté sous agitation à 70°C. La cyanhydrine de l'acétone est injectée dans le milieu réactionnel par un pousse-seringue à un débit de 0,45 ml par heure. Après 3 heures d'injection, le pousse-seringue est stoppé. Le mélange est ramené à température ambiante, dilué à l'acétone et analysé  
35 par chromatographie en phase gazeuse.  
Le rendement en composés dinitriles par rapport au pentène-3-nitrile engagé est égal à 22 %, le rapport molaire entre adiponitrile et la totalité des dinitriles est de 84 %

EXEMPLE 9 Hydrocyanation du 3-PN en ADN

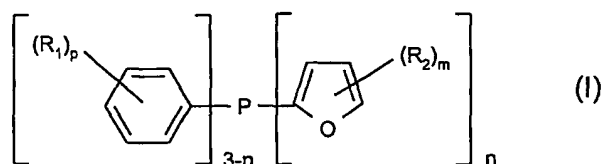
- La masse réactionnelle est ensuite refroidie à température ambiante, diluée à l'acétone puis dégazée.
- La masse réactionnelle est analysée en chromatographie en phase gazeuse.
- Sous atmosphère d'argon, dans un tube en verre type Shott de 60 ml équipé d'un bouchon-septum, sont chargés successivement le ligand B (2,7 mmol, 5 eq), 1,7 ml (16,1 mmol ; 30 eq) de 3PN anhydre, 148 mg (0,54 mmol ; 1 eq) de Ni(cod)<sub>2</sub> et l'acide de Lewis, le triphényle de bore (0,54 mmol ; 1 eq). Le mélange est porté sous agitation à 70°C. La cyanhydrine de l'acétone est injectée dans le milieu réactionnel par un pousse-seringue à un débit de 0,45 ml par heure. Après 3 heures d'injection, le pousse-seringue est stoppé. Le mélange est ramené à température ambiante, dilué à l'acétone et analysé par chromatographie en phase gazeuse.
- Le rendement en composés dinitriles par rapport au pentène-3-nitrile engagé est égal à 5 %, le rapport molaire entre adiponitrile et la totalité des dinitriles est de 83 %

EXEMPLE 10 Hydrocyanation du 3-PN en ADN

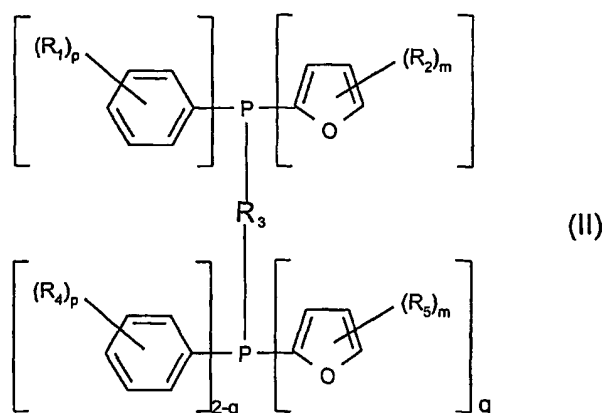
- La masse réactionnelle est ensuite refroidie à température ambiante, diluée à l'acétone puis dégazée.
- La masse réactionnelle est analysée en chromatographie en phase gazeuse.
- Sous atmosphère d'argon, dans un tube en verre type Shott de 60 ml équipé d'un bouchon-septum, sont chargés successivement le ligand C (2,7 mmol, 5 eq), 1,7 ml (16,1 mmol ; 30 eq) de 3PN anhydre, 148 mg (0,54 mmol ; 1 eq) de Ni(cod)<sub>2</sub> et l'acide de Lewis, le chlorure de zinc (0,54 mmol ; 1 eq). Le mélange est porté sous agitation à 70°C. La cyanhydrine de l'acétone est injectée dans le milieu réactionnel par un pousse-seringue à un débit de 0,45 ml par heure. Après 3 heures d'injection, le pousse-seringue est stoppé. Le mélange est ramené à température ambiante, dilué à l'acétone et analysé par chromatographie en phase gazeuse.
- Le rendement en composés dinitriles par rapport au pentène-3-nitrile engagé est égal à 42 %, le rapport molaire entre adiponitrile et la totalité des dinitriles est de 58 %

**REVENDICATIONS**

1. Procédé d'hydrocyanation d'un composé hydrocarboné comprenant au moins une insaturation éthylénique par réaction en milieu liquide avec le cyanure d'hydrogène en présence d'un catalyseur comprenant un élément métallique choisi parmi les métaux de transition et un ligand organophosphoré caractérisé en ce que le ligand organophosphoré est une furylphosphine répondant à la formule générale (I) ou (II):



10



dans laquelle :

- n représente un nombre entier de 1 à 3
- q représente un nombre entier égal à 1 ou 2
- les radicaux  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  identiques ou différents représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical aromatique ou cycloaliphatique substitué ou non pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical carbonyle, alcoxycarbonyle ou alcoxy, un atome d'halogène, un groupe nitrile ou un groupe halogénoalkyle ayant 1 à 12 atomes de carbone,
- $R_3$  représente une liaison covalente, un radical aliphatique linéaire ou ramifié pouvant comprendre des hétéroatomes, un radical comprenant un cycle aromatique ou



cycloaliphatique substitué ou non, ou plusieurs cycles aromatiques condensés ou reliés entre eux par une liaison covalente ou par un radical formé par un atome d'oxygène, de soufre ou un radical alkyl,

- m, p représentent un nombre entier de 0 à 3.

5

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'élément métallique est choisi dans le groupe comprenant le nickel, le cobalt, le fer, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure.

10

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction est effectuée en milieu monophasique.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur correspond à la formule générale (III):

15



Dans laquelle:

M est un métal de transition.

$L_t$  représente le ligand organophosphoré de formule (I)

20

t représente un nombre compris entre 1 et 6 (bornes incluses)

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le milieu réactionnel comprend un solvant du catalyseur miscible à la phase comprenant le composé à hydrocyanner à la température d'hydrocyanation.

25

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés des métaux de transition sont ceux du nickel et sont choisis dans le groupe comprenant :

les composés dans lesquels le nickel est au degré d'oxydation zéro comme le tétracyanonickelate de potassium  $K_4 [(Ni(CN)_4)]$ , le bis(acrylonitrile) nickel zéro, le bis(cyclooctadiène-1,5) nickel et les dérivés contenant des ligands comme le tétrakis(triphényl-phosphine) nickel zéro ;

30

les composés du nickel comme les carboxylates, carbonate, bicarbonate, borate, bromure, chlorure, citrate, thiocyanate, cyanure, formiate, hydroxyde, hydrophosphite, phosphite, phosphate et dérivés, iodure, nitrate, sulfate, sulfite, aryl- et alkyl-

35

sulfonates.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les composés organiques comportant au moins une double liaison éthylénique sont choisis parmi les dioléfines comme le butadiène, l'isoprène, l'hexadiène-1,5, le cyclooctadiène-1,5, les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique, particulièrement les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile, les monooléfines comme le styrène, le méthyl-styrène, le vinyl-naphtalène, le cyclohexène, le méthyl-cyclohexène ainsi que les mélanges de plusieurs de ces composés.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de composé du nickel ou d'un autre métal de transition utilisée est choisie de telle sorte qu'il y ait par mole de composé organique à hydrocyanner ou isomériser entre  $10^{-4}$  et 1 mole de nickel ou de l'autre métal de transition mis en œuvre et en ce que la quantité de furylphosphine de formule (I) ou formule (II) utilisée est choisie de telle sorte que le nombre de moles de ce composé rapporté à 1 mole de métal de transition soit de 0,5 à 500.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction d'hydrocyanation est réalisée à une température de 10°C à 200°C.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes d'hydrocyanation en dinitriles de composés nitriles à insaturation éthylénique, par réaction avec le cyanure d'hydrogène, caractérisé en ce que l'on opère en présence d'un système catalytique comprenant au moins un composé d'un métal de transition, au moins une furylphosphine de formule (I) ou (II) et un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les composés nitriles à insaturation éthylénique sont choisis parmi les nitriles aliphatiques à insaturation éthylénique comprenant les pentènenitriles linéaires comme le pentène-3-nitrile, le pentène-4-nitrile et leurs mélanges.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les pentènenitriles linéaires contiennent des quantités d'autres composés choisis dans le groupe comprenant le

méthyl-2-butène-3-nitrile, le méthyl-2-butène-2-nitrile, le pentène-2-nitrile, le valéronitrile, l'adiponitrile, le méthyl-2-glutaronitrile, l'éthyl-2-succinonitrile ou le butadiène.

- 5 13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé en ce que l'acide de Lewis mis en œuvre comme cocatalyseur est choisi parmi les composés des éléments des groupes Ib, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb et VIII de la Classification périodique des éléments.
- 10 14. Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi les sels choisis dans le groupe des halogénures, sulfates, sulfonates, halogénoalkylsulfonates, perhalogénoalkyl sulfonates, carboxylates et phosphates.
- 15 15. Procédé selon l'une des revendications 10 à 14, caractérisé en ce que l'acide de Lewis est choisi parmi le chlorure de zinc, le bromure de zinc, l'iodure de zinc, le chlorure de manganèse, le bromure de manganèse, le chlorure de cadmium, le bromure de cadmium, le chlorure stanneux, le bromure stanneux, le sulfate stanneux, le tartrate stanneux, le trifluorométhylsulfonate d'indium, les chlorures ou bromures  
20 des éléments des terres rares comme le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'hafnium, l'erbium, le thallium, l'ytterbium et le lutétium, le chlorure de cobalt, le chlorure ferreux, le chlorure d'yttrium et leurs mélanges, les composés organométalliques.
- 25 16. Procédé selon l'une des revendications 10 à 15, caractérisé en ce que l'acide de Lewis mis en œuvre représente de 0,01 à 50 moles par mole de composé de métal de transition.
- 30 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que l'on réalise en absence de cyanure d'hydrogène l'isomérisation en pentènenitriles, du méthyl-2-butène-3-nitrile présent dans le mélange réactionnel provenant de l'hydrocyanation du butadiène, en opérant en présence d'un catalyseur comportant au moins une furylphosphine de formule (I) ou (II) et au moins un composé d'un métal de transition.
- 35 18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que le méthyl-2-butène-3-nitrile soumis à l'isomérisation est mis en œuvre seul ou en mélange avec du méthyl-2-

butène-2-nitrile, du pentène-4-nitrile, du pentène-3-nitrile, du pentène-2-nitrile, du butadiène, de l'adiponitrile, du méthyl-2-glutaronitrile, de l'éthyl-2-succinonitrile ou du valéronitrile.

- 5 19. Procédé selon l'une des revendications 17 ou 18, caractérisé en ce que la réaction d'isomérisation est réalisée à une température de 10°C à 200°C.
- 10 20. Procédé selon l'une des revendications 17 à 19, caractérisé en ce que l'isomérisation en pentène-nitriles du méthyl-2-butène-3-nitrile est réalisée en présence d'au moins un composé d'un métal de transition, d'au moins une furylphosphine de formule (I) ou (II) et un cocatalyseur consistant en au moins un acide de Lewis.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/04154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C07C253/10 C07C253/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 778 915 A (RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES) 26 November 1999 (1999-11-26) claims 1,5-7,10,11 ---	1,2,4, 6-20
Y	FR 2 787 446 A (RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES) 23 June 2000 (2000-06-23) abstract; example 1 page 5, line 26 -page 13, line 12 ---	1,2,4, 6-20
A	EYMERY, F. ET AL.: EUR. J. ORG. CHEM., 2000, pages 2425-2431, XP000926632 abstract; table 2 --- -/-	1,2,4



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2002

Date of mailing of the international search report

29/04/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Krische, D

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/04154

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>FARINA V: "Large rate accelerations in the Stille reaction with tri-furylphosphine and trifurylarsine as palladium ligands: mechanistic and synthetic implications" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 113, no. 25, 1991, pages 9585-9595, XP002090428 ISSN: 0002-7863 cited in the application abstract; tables I,II</p>	1,2,4
A	<p>WO 98 22484 A (CHEMI S.P.A.) 28 May 1998 (1998-05-28) abstract; claims 4,26,30</p>	1,2,4
A	<p>US 5 981 772 A (FOO, THOMAS ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09) abstract column 11, line 48 -column 16, line 15</p>	1-9, 17-19
A	<p>US 3 739 011 A (DRINKARD, W.) 12 June 1973 (1973-06-12) abstract; example 1; table 1</p>	17-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/04154

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2778915	A	26-11-1999	FR 2778915 A1	26-11-1999
			BR 9910627 A	30-01-2001
			CN 1306537 T	01-08-2001
			CZ 20004300 A3	12-09-2001
			EP 1080096 A1	07-03-2001
			WO 9960003 A1	25-11-1999
			PL 344285 A1	22-10-2001
			SK 17562000 A3	06-08-2001
FR 2787446	A	23-06-2000	FR 2787446 A1	23-06-2000
			BR 9916437 A	04-09-2001
			CN 1333745 T	30-01-2002
			CZ 20012249 A3	14-11-2001
			EP 1140801 A1	10-10-2001
			WO 0037431 A1	29-06-2000
			US 2002022736 A1	21-02-2002
WO 9822484	A	28-05-1998	IT MI962424 A1	20-05-1998
			WO 9822484 A1	28-05-1998
			EP 0941231 A1	15-09-1999
			JP 2001505560 T	24-04-2001
			US 6153758 A	28-11-2000
US 5981772	A	09-11-1999	US 6120700 A	19-09-2000
			BR 9810820 A	25-07-2000
			CN 1265093 T	30-08-2000
			EP 1000021 A1	17-05-2000
			WO 9906357 A1	11-02-1999
			ZA 9806369 A	17-01-2000
US 3739011	A	12-06-1973	BE 782402 A1	16-08-1972
			CA 955957 A1	08-10-1974
			DE 2221113 A1	16-11-1972
			FR 2136815 A5	22-12-1972
			GB 1379787 A	08-01-1975
			IT 953871 B	10-08-1973
			NL 7205834 A	01-11-1972

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Je Internationale No  
PCT/FR 01/04154

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C07C253/10 C07C253/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 778 915 A (RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES) 26 novembre 1999 (1999-11-26) revendications 1,5-7,10,11	1,2,4, 6-20
Y	FR 2 787 446 A (RHODIA FIBER AND RESIN INTERMEDIATES) 23 juin 2000 (2000-06-23) abrégé; exemple 1 page 5, ligne 26 -page 13, ligne 12	1,2,4, 6-20
A	EYMERY, F. ET AL.: EUR. J. ORG. CHEM., 2000, pages 2425-2431, XP000926632 abrégé; tableau 2	1,2,4
	-- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 avril 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/04/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Krische, D



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

1 de Internationale No  
PCT/FR 01/04154

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>FARINA V: "Large rate accelerations in the Stille reaction with tri-furylphosphine and trifurylarsine as palladium ligands: mechanistic and synthetic implications" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, DC, US, vol. 113, no. 25, 1991, pages 9585-9595, XP002090428 ISSN: 0002-7863 cité dans la demande abrégé; tableaux I,II ---</p>	1,2,4
A	<p>WO 98 22484 A (CHEMI S.P.A.) 28 mai 1998 (1998-05-28) abrégé; revendications 4,26,30 ---</p>	1,2,4
A	<p>US 5 981 772 A (FOO, THOMAS ET AL) 9 novembre 1999 (1999-11-09) abrégé colonne 11, ligne 48 -colonne 16, ligne 15 ---</p>	1-9, 17-19
A	<p>US 3 739 011 A (DRINKARD, W.) 12 juin 1973 (1973-06-12) abrégé; exemple 1; tableau 1 -----</p>	17-20

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

e Internationale No  
PCT/FR 01/04154

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2778915 A	26-11-1999	FR 2778915 A1	26-11-1999
		BR 9910627 A	30-01-2001
		CN 1306537 T	01-08-2001
		CZ 20004300 A3	12-09-2001
		EP 1080096 A1	07-03-2001
		WO 9960003 A1	25-11-1999
		PL 344285 A1	22-10-2001
		SK 17562000 A3	06-08-2001
FR 2787446 A	23-06-2000	FR 2787446 A1	23-06-2000
		BR 9916437 A	04-09-2001
		CN 1333745 T	30-01-2002
		CZ 20012249 A3	14-11-2001
		EP 1140801 A1	10-10-2001
		WO 0037431 A1	29-06-2000
		US 2002022736 A1	21-02-2002
WO 9822484 A	28-05-1998	IT MI962424 A1	20-05-1998
		WO 9822484 A1	28-05-1998
		EP 0941231 A1	15-09-1999
		JP 2001505560 T	24-04-2001
		US 6153758 A	28-11-2000
US 5981772 A	09-11-1999	US 6120700 A	19-09-2000
		BR 9810820 A	25-07-2000
		CN 1265093 T	30-08-2000
		EP 1000021 A1	17-05-2000
		WO 9906357 A1	11-02-1999
		ZA 9806369 A	17-01-2000
US 3739011 A	12-06-1973	BE 782402 A1	16-08-1972
		CA 955957 A1	08-10-1974
		DE 2221113 A1	16-11-1972
		FR 2136815 A5	22-12-1972
		GB 1379787 A	08-01-1975
		IT 953871 B	10-08-1973
		NL 7205834 A	01-11-1972